

## KOREAN PATENT ABSTRACTS

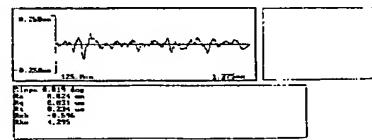
(11) Publication number: **00248113 B1**  
(43) Date of publication of application: 15.12.1999

(21) Application number: 970053384 (71) Applicant: LEE, KEE WON  
(22) Date of filing: 17.10.1997 (72) Inventor: LEE, KEE WON  
(30) Priority: 21.01.1997 KR  
1019970001539  
(51) Int. Cl H01L 21/304

## (54) ELECTRONIC DISPLAY UNIT AND WASHING AND ETCHING COMPOSITION FOR SUBSTRATE

## (57) Abstract:

PURPOSE: An electronic display unit and a washing and etching composition for substrate is provided to protect a substrate and remove only pollutants by washing and etching pollutants generated from a manufacturing process of various electronic display units and substrates.



CONSTITUTION: An electronic display unit and a washing and etching composition for substrate is to form uniformly a surface of a substrate by composing a washing and etching composition with HF base. Only an etching part of the substrate is etched by a fine etching method. Accordingly, the luminous intensity of the surface is improved, a life time of the composition is lengthened, and a problem of waste-water treatment is solved by processing the base.

COPYRIGHT 2001 KIPO

### Legal Status

Date of request for an examination (19971017)  
Notification date of refusal decision ( )  
Final disposal of an application (registration)  
Date of final disposal of an application (19991207)  
Patent registration number (1002481130000)  
Date of registration (19991215)  
Number of opposition against the grant of a patent ( )  
Date of opposition against the grant of a patent ( )  
Number of trial against decision to refuse ( )  
Date of requesting trial against decision to refuse ( )  
Date of extinction of right ( )

**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 등록특허공보(B1)**

(51) Int. Cl. <sup>6</sup> H01L 21/304	(45) 공고일자 2000년 03월 15일
(21) 출원번호 10-1997-0053384	(11) 등록번호 10-0248113
(22) 출원일자 1997년 10월 17일	(24) 등록일자 1999년 12월 15일
(30) 우선권주장 1019970001539 1997년 01월 21일 대한민국(KR)	(65) 공개번호 특 1998-0070026
(73) 특허권자 이기원	(43) 공개일자 1998년 10월 26일
(72) 발명자 경기도 안산시 일동 108-10 이기원	
(74) 대리인 경기도 안산시 일동 108-10 박영우, 박희진	

심사관 : 이성섭

**(54) 전자 표시 장치 및 기판용 세정 및 식각 조성을**

**요약**

본 발명은 각종 전자 표시 장치 및 기판의 제조 및 가공등에서 발생하는 오염물을 세정하고 나아가 미세 식각시켜 기판은 보호하면서 오염물만을 효과적으로 제거하는 세정 및 식각 조성을 제공한다.

불산염을 이용한 본 발명의 조성을 사용하는 경우, 기판의 세정에 있어 균일한 재현성을 얻을 수 있을 뿐만 아니라, 미세 식각에 의해 식각할 부분만을 선택적으로 제거 가능하므로 표면 조도를 개선시키고, 상기 조성을 수명이 개선된다. 나아가 염을 처리하게 되므로 폐수 처리 문제도 개선된다.

**대표도**

도2

**명세서**

**도면의 간단한 설명**

도 1은 반도체 웨이퍼를 종래의 MAE(Mixed Acid Etchant)로 식각한 후의 표면 조도를 도시한 그래프, 도 2는 반도체 웨이퍼를 본 발명에 의한 식각 조성을 식각한 후의 표면 조도를 도시한 그래프이다.

**발명의 상세한 설명**

**발명의 목적**

**발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술**

본 발명은 전자 표시 장치와 기판등의 세정 및 식각 조성을에 관한 것으로, 보다 상세하게는 전자 표시 장치, 석영 설비 및 반도체 기판등의 제조 및 가공시 Si, SiO<sub>2</sub>상의 오염물질을 세정, 나아가 미세 식각함으로써 오염물만을 효과적으로 제거하는 세정 및 식각 조성을에 관한 것이다.

각종 전자 표시 장치나 기판등의 제조 및 가공시에는 세정 및 식각 공정을 필요로 한다. 예를 들어 전자 표시 장치중 음극선관(CRT)의 제조 공정은 벌브를 10-18%의 불화수소산 세정을 거친 다음 패널 내면의 흑연 도포, 형광체 도포, 랙커 도포, 알미늄 증착, 펤넬의 내장 흑연 도포, 패널과 펨넬의 접합, 펨넬의 외장 흑연 도포, 넥크 워싱, 봉입 및 배기를 거친 다음 패널 외부 코팅을 거치게 된다. 상기 외부 코팅 물질은 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SnO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>로 이루어져 있으며, 이 코팅막의 형성전에 1-2% 불화수소산 혹은 플루오로화수소암모늄으로 오염물을 제거하게 된다. 불량 코팅막은 소성전에는 10-30% 플루오로화수소산암모늄 용액으로, 소성후에는 CeO<sub>2</sub>로 연마하는 공정을 필요로 하게 된다.

또한 전자 표시 장치중 일종인 LCD역시 세정 공정과 리소그래피 공정중에 식각 공정이 포함되는데, 대형 기판 전면에 걸쳐 식각의 균일성을 확보하는 것이 매우 중요하며 이는 고도의 정밀성이 요구되는 공정이다.

LCD의 세정 및 식각해야 할 박막의 종류에 따른 식각액의 처방예를 열거해 보면,

세정 처방( $\text{SiO}_2$ )	1. $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2(6:1)$ , 120°C 2. 50% HF : $\text{H}_2\text{O}(1:100 \sim 1000)$ 3. $\text{NH}_4\text{OH}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}(1:1:7)$ SC-1 4. $\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}(1:1:6)$ SC-2 5. 순수 세정
식각 처방( $\text{SiO}_2$ )	1. 40% $\text{NH}_4\text{F}$ : 50% HF(7:1) BOE 2. 40% $\text{NH}_4\text{F}$ : 50% HF(7:1) + $\text{H}_2\text{O}_2$
식각 처방( $\text{SiNx}$ )	$\text{H}_3\text{PO}_4:\text{H}_2\text{O}(85:1)$ 혹은 40% $\text{NH}_4\text{F}$ : 50% HF(20:1)

상기 세정 및 식각의 조성을에 요구되는 조건으로는, 세정 및 식각액의 조절, 상하부막간의 선택성 조절, 식각 모양 조절, 다층막에서의 식각 조절, 조성액의 안정 및 균일성과 재현성을 들 수 있다.

웨이퍼 제조시, 웨이퍼를 처리하기 위한 주변 장치로서 석영 설비를 필요로 하며, 그 제조 공정은 다음과 같다:

원료-세정(11~16.5% 불산용액, 2~3분)-왁싱-절단 및 기계 가공-탈왁싱-초음파 세정-세정(15% 불산 용액, 5분)-Bench 조립-세정(11~16.5% 불산 용액, 5분)-건조-열처리(1200°C)-세정(11~16.5% 불산 용액, 5분)-건조.

상기 공정을 거치면서 각종 오염물 및 열처리 공정등에서 발생하는 산화막을 제거하는데 이 경우 고농도의 불산이 사용된다. 이때 소재의 평탄도, 손상 및 균열의 문제가 발생한다. 나아가 이렇게 제조된 석영 기구는 웨이퍼 제조 공정중의 열처리 공정 및 각종 종착막 공정에 사용하게 되는데, 이역시 부착되는 오염물을 제거하는데 불산 용액(2~25%)이 사용된다.

하기에 반도체 웨이퍼의 제조 및 조립 공정을 나타내었다.

### I. 반도체 기판 제조 공정

1. 단결정 실리콘
2. 실리콘 절단
3. 표면 래핑(약 60 $\mu\text{m}$  기계연마)
4. 화학 식각(약 30 $\mu\text{m}$  식각)
5. 표면 연마(원하는 표면 조도를 얻기 위하여 3차에 걸쳐 약 10 $\mu\text{m}$  식각함)
6. 세정

### II. 반도체 기판 조립 공정

7. 초기 세정
8. 산화공정: 산화전 기판 표면에 Si
9. 확산: 확산전 기판 표면은  $\text{Si}/\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$ 가 공존
10. 이온 주입: 이온 주입전 기판 표면은  $\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$ 가 공존
11. 에피택시 성장: 에피택시 성장전 기판 표면은 Si
12. 절연막, 전도성막 형성(CVD:chemical vapor deposition): 폴리Si/SiO<sub>2</sub> 공존
13. 전극 형성(PVD): 전극 형성전 기판 표면은 Si/SiO<sub>2</sub>가 공존

\* 8~13항에는 사진 식각(Lithography) 공정이 수반된다.

이와 같이 각 공정을 거치면서 실리콘 기판은 공정에 따라 실리콘 및 산화실리콘의 화학 식각이 이루어 질 뿐만 아니라 기판표면에 따라서는 Si 혹은  $\text{SiO}_2$ 상에 형성된 이온성 오염과 비이온성 오염 및 기타 미립자에 의한 오염을 제거할 필요가 있다.

상기 반도체의 제조 및 조립 공정중에서 세정 및 식각을 필요로 하는 공정에 대해서 보다 구체적으로 살펴보자면, 산화 공정(8)에서는 산화막 제조 공정에서 산화막을 성장시키기 전에 용매나 황산, 또는 과산화수소등으로 예비세척하는 과정중에 생성된 100~200 Å 정도의 얇은 산화막을 불산( $\text{HF}:\text{H}_2\text{O}=10:1$ )으로 제거하는 단계를 거치고, 확산 공정에서는 확산전에 웨이퍼 표면에서 불순물을 제거하기 위한 세척 공정에 황산과 과산화수소 혼합액이나 수산화암모늄과 과산화수소 혼합액을 가열한 뒤 10~20분 정도 침지시켜 세척하여 유기 오염물 및 이온성 오염물을 제거하여, 이 경우 노출된 실리콘 표면에 불필요한 산화막이 생성되게 되므로, 이를 제거하기 위하여 묽은 불화수소 용액에 웨이퍼를 침지·세척하는 단계를 거치게

되며,

사진 식각 공정에서도 식각에 의해 확산 혹은 이온주입할 부분과 보호될 부분을 정의하기 위하여 식각액을 사용하게 되며.

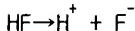
여기서 말하는 식각이란 일반적으로 강광막 현상 공정이 끝난 다음 강광막일에 성장 혹은 증착시킨 박막들을 공정 목적에 따라 선택적으로 제거하는 공정으로서, 강광막에 의해 덮여져 있는 부분은 식각 작업 중 보호를 받아 잔류하게 되며, 노출된 박막은 식각되어 없어지게 된다.

또한 식각은 습식 식각(wet etch 혹은 chemical etch)과 건식 식각(dry etch 혹은 plasma etch)로 나눌 수 있으며 강광막 제거 공정도 포함된다.

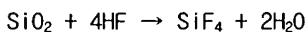
이중 습식 식각은 식각하고자 하는 박막과 화학적으로 반응하여 용해시킬 수 있는 화학 용액을 사용하여 식각하는 방법을 말하는 것으로, 박막 종류의 특성에 따라 사용하게 되는 화학 용액이나 조성비가 다르게 된다.

일반적인 산화막의 습식 식각 원리는 다음과 같다.

산화막은 크게는 성장 산화막과 증착 산화막으로 나눌 수 있으며, 어느 종류의 산화막이든지 산화막이 불산에 용해되는 성질을 이용하는 것으로 고온에서 성장시킨 산화막의 경우에는 하기식과 같은 반응을 거친다.



이와 같이 해리된 불소 이온이 산화막과 반응하여 식각 작용을 하는데 이 반응은 하기식과 같다:



상기 두 식에서 알 수 있듯이, 식각이 계속 진행됨에 따라 불소 이온이 소모되며, 용액 자체가 물에 의해 희석되면서 용액내의 수소 이온 농도는 감소하게 된다. 그 결과 산화막의 식각 속도는 공정을 반복할 때마다 변하게 된다. 이는 공정상 매우 불안정한 상태로 재현성있는 균일한 결과를 얻고자 하는 공정 목적에서 벗어나게 된다.

상기 수소 이온 농도나 식각 속도의 변화를 제거하여 일률적인 결과를 얻기 위하여 새로운 용액이 첨가되는데 불화암모늄( $\text{NH}_4\text{F}$ )를 첨가함으로써 안정화시킬 수 있다.

상기 불화암모늄은 하기식과 같이 암모늄 이온과 불소 이온으로 해리되며, 이때 불소 이온이 식각 반응에 참여하게 되는 것이다.



다시 말해서, 식각 반응에 소모되어 없어지는 불소 이온을 충당하는 역할을 하여, 용액내의 수소이온농도를 일정하게 함으로써 식각 속도를 균일하게 유지할 수 있도록 한다. 반면에 암모늄 이온은 식각 반응에 미치는 영향이 없으므로 공정 목적을 만족시키게 된다.

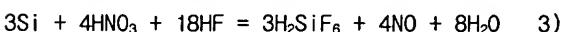
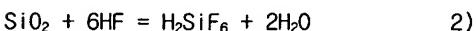
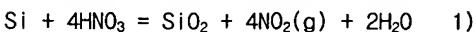
그러나 습식 식각에서는 등방형 식각이 이루어지게 되는데 그 이유는 화학 반응이 수직으로 일어날 뿐만 아니라 수평으로도 반응하기 때문이다. 결과적으로 강광막에 의해 보호되어야 할 박막의 끝부분이 원형으로 식각되어 없어지는 언더컷(undercut) 현상이 항상 일어난다. 이는 습식 식각의 가장 큰 단점으로 회로의 선쪽이 좁은 집적회로로 소자 제조 공정에 이용하기 어렵다는 제약을 받는다.

또한 단결정 실리콘이나 금속층의 경우에는 산화제를 사용하여 이를 박막을 산화시킨 후 산화된 박막을 식각하게 되는데 두 박막 모두 질산을 산화제로 사용한다. 단결정 실리콘의 산화되면 산화막으로 변하게 되며, 이를 불산으로 식각하게 된다.

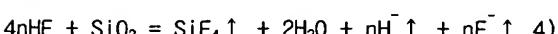
종래의 단결정 실리콘을 식각하기 위한 혼산 조성은 일반적으로 질산:불산:초산 혹은 인산을 2.5:1:1의 비율로 사용하고 있으며, 초산 혹은 인산은 질산과 불산의 혼산이 실리콘과 과도하게 반응하는 것을 억제하기 위하여 혼합 사용하는 것이다.

이와 같은 억제 효과로도 미흡하여 상기 혼산 조성의 식각액은 실리콘을 용해시킨 규불화수소산( $\text{H}_2\text{SiF}_6$ )으로 거의 포화 상태에 이르게 한 후 단결정 실리콘 웨이퍼를 처리하게 된다. 이와 같은 방법에도 불구하고 종래 기술의 식각액은 처리중 온도가 반응열에 의하여 약 1~2분의 처리시간 동안 20°C 정도 상승하게 되며 약 30μm가 식각되게 된다. 이와 같이 종래의 식각액으로는 반응력 제어가 불가능하다. 또한 이와 같은 가혹한 반응은 실리콘 웨이퍼에 급격한 식각 손상을 초래하게 된다.

이러한 식각 반응은 다음과 같다:



나아가 산화 실리콘의 처리시에도 역시 불산을 기준으로한 수용액, 즉 불산완충용액(BHF)이 사용되며 그 반응식은 다음과 같다.





5)

또한, 예를 들어 Fe, Cu, Au 등의 중금속이나 Al과 같이 이온화하기 어려운 금속은 HPM(HCl/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), SPM(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), 왕수(HCl+HNO<sub>3</sub>)의 산성 산화제를 가열하여 제거하게 되므로 웨이퍼상에 자연 산화막이 생성되며, 이를 해결하기 위해 DHF(HF/H<sub>2</sub>O)로 세정하며, 나아가 보다 이온화 경향이 작은 Cu 등의 금속이 웨이퍼 표면에서 석출되는 문제점을 해결하기 위하여 DHF에 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>를 첨가한 세정액이 개발되었다.

그러나 시간이 지나면서 과산화수소수는 빠르게 물과 발생기 산소로 분해되어 과산화수소가 고갈되며, 조성중의 불산역시 쉽게 비산하여, 조성액의 화학적 조성 변화가 생겨 이 때문에 세정 및 식각액의 균일성을 유지하기가 어렵다.

또한 상기 반응식 4)에서 생성된 불화실리콘(SiF<sub>4</sub>)는 물과 반응하여 클로이드상의 산화 실리콘(SiO<sub>2</sub>)를 생성하고 활성화된 웨이퍼에 재부착하기 쉽다. 산화 실리콘의 미립자가 웨이퍼 표면에 잔류하면 얼룩 현상으로 인한 더러움이나 얼룩과 같은 오염을 형성할 수 있다.

나아가, 웨이퍼에 요구되는 특성으로 식각율은 중요한 조작 변수이지만, 고집적화를 위해서는 세정 및 식각후의 표면 요철에 있어서 균일한 미세 요철로써 평탄화가 요구된다.

또한 시간이 경과하여 클로이드상의 산화규소 및 규불화수소산이 처리액중에 다량 축적되게 되면 폐기하여야 하므로 다량의 폐수가 발생한다. 따라서 액의 수명을 연장하고 폐수를 처리하는 문제도 해결해야 할 과제중 하나이다.

#### 발명이 이루고자 하는 기술적 과제

이에 본 발명은 전자 표시 장치, 석영 설비 및 반도체 기판의 제조 및 조립시 SiO<sub>2</sub>표면을 세정 및 식각할 때, 기판상의 손상을 최소화하면서 높은 평탄도, 광택도를 갖는 세정 및 식각용 조성물을 제공하고자 하는 것이다.

본 발명의 다른 목적은 단결정 실리콘 및 반도체 웨이퍼의 조립시 Si 기판을 식각할 때, 기판의 손상을 최소화하면서 높은 평탄도를 갖는 식각 조성물을 제공하려는 것이다.

나아가 본 발명의 또 다른 목적은 상기 SiO<sub>2</sub>뿐만 아니라 Pb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 산화인등을 원료로 하는 크리스탈 유리 제품 표면을 식각할 때도, 평탄도가 개선된 식각 조성물을 제공하고자 하는 것이다.

#### 발명의 구성 및 작용

본 발명의 제1견지에 의하면,

기판상의 SiO<sub>2</sub> 표면을 세정 및 식각함에 있어서,

a) 전체 조성물의 총량을 기준으로 불화물염 0.1-50중량%,

b) 전체 조성물의 총량을 기준으로 술폰산 및 술폰산염 0.8-40중량% 및

임의 성분으로서 과황산염, 알코올, 촉진제 및 억제제로 이루어지는 그룹으로 부터 1종 이상을 첨가할 수 있는,

전자 표시 장치, 석영 설비 및 반도체 기판용 세정 및 식각 조성물이 제공된다.

본 발명의 제2 견지에 의하면,

Si 기판을 식각함에 있어서,

a) 질산염, b) 불화물염 및

임의 성분으로서 촉진제와 계면활성제를 첨가할 수 있는,

단결정 실리콘 및 반도체 웨이퍼용 세정 조성물이 제공된다.

본 발명의 제3 견지에 의하면,

Pb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> 및 산화인 등을 원료로 하는 크리스탈 유리 제조시 제품 표면을 식각함에 있어서,

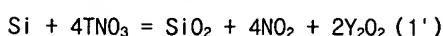
a) 불화물염, b) 옥살산/옥살산염 및

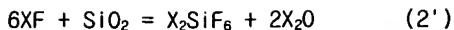
임의 성분으로서 황산/인산을 첨가할 수 있는 크리스탈 유리용 식각 조성물이 제공된다.

이하, 본 발명에 대하여 상세히 설명한다.

본 발명에서의 질산염 및 불화물염은 Si, SiO<sub>2</sub>를 식각하는 역할을 하는 것으로, 단결정 실리콘 및 반도체 웨이퍼의 조립 공정에서는 Si상의 표면을 식각하기 위하여 질산염 및 불화물염을 사용하며, 전자 표시 장치, 석영 설비 및 반도체 기판의 제조 및 가공 공정에서는 SiO<sub>2</sub>의 표면을 불화물염을 사용하여 식각한다.

그 반응식은 다음과 같다.





상기 불화물염은 산화실리콘을 용해하여 규불화물 생성하면서 식각 반응을 진행시키게 된다. 불화물염 자체만으로는 불산에 비하여 식각률은 떨어지나, 본 발명의 세정 및 식각은 식각률에 주안점이 있는 것이 아니라, 제거하려는 박막의 처리후의 평탄도를 얻고자 하는 것이므로 크게 문제시되지는 않는다.

또한 폐수 처리에 있어서, 자연산 형태(ex: HF 불산)의  $F^-$  이온보다 불화물염 형태(ex:  $NH_4HF_2$ )의  $F^-$  이온이 응집 제거가 용이함은 알려진 사실이며, 본 발명의 조성물의  $F^-$  함량은 기준 자연산의 HF 사용 농도보다 대체로  $F^-$  이온량이 적으며 따라서  $F^-$  이온 폐수 처리 비용이 절감되게 되는 것이다.

구체적으로 사용가능한 불화물염으로는 산성불화암모늄( $NH_4HF_2$ ), 불화암모늄( $NH_4F$ ), 불화나트륨( $NaF$ ), 산성불화칼륨( $KHF_2$ ), 산성불화나트륨( $NaHF_2$ ), 불화바륨( $BaF_2$ ), 불화칼륨( $KF$ ) 및 불불화암모늄( $NH_4BF_4$ )로 이루어진 그룹으로 부터 1종 이상 선택할 수 있다.

전자 표시 장치, 석영 설비 및 반도체 기판의 제조 및 조립 공정에서 사용되는 술품산 및 술품산염은  $SO_2/SO_3$ 기에 의해 유기물의 분해능을 가지고 있으며, 불화물염의 식각 작용을 돋는다.

상기 술품산 및 술품산염은 술파믹산( $NH_2SO_3H$ ), 술포살리실산 디하이드레이트( $HO_3SC_6H_3(OH)COOH \cdot 2H_2O$ ), 암모늄 술포메이트( $NH_4SO_3NH_2$ ), 술포닐아미드( $(NH_2)_2C_6H_4SO_2$ ), 소다음 술포살리실레이트( $NaO_3SC_6H_3(OH)COOH \cdot 2H_2O$ )로 이루어진 그룹으로 부터 1종 이상 선택된다.

또한 과황산염은 수용액상에서 서서히 분해하며 온도가 높을수록 빨리 분해하고 과산화수소를 미량씩 거의 일정하게 방출하게 되므로 산화력을 증진시키기 위해 첨가하며, 일정량씩 발생시키면 처리하고자 하는 규불화수소산 및 콜로이드상의  $SiO_2$ 가 계속적으로 피처리물에 부착되는 것을 배제할 수 있다.

상기 과황산염은 과황산나트륨( $Na_2S_2O_8$ ), 과황산암모늄( $(NH_4)_2S_2O_8$ ) 및 과황산칼륨( $K_2S_2O_8$ )로 이루어진 그룹으로 부터 1종 이상 선택된다.

본 발명의 제1견지에 의한 상기 불화물염과 술품산 및 술품산염으로 이루어진 조성물에 과황산염, 알코올 및 임의로 촉진제 및 억제제를 첨가하여 전자 표시 장치, 석영 설비 및 반도체 기판의 제조 및 조립 시  $SiO_2$ 의 표면을 세정 및 미세식각하게 된다.

상기 알코올은 유기물을 분해, 용해시키는 효과를 갖는 것으로, 조성식이  $C_nH_{2n+1}(C \leq 6)$ 인 화합물중 1종을 선택하며, 특히 이소프로필알코올이 바람직하다.

여기서 억제제는 제거하여야 할 막의 종류에 따라서 금속위의 박막을 제거한다고 할 때 금속은 침해하지 않아야 하는 경우에 사용되는 것이다. 상기 억제제로는 아민 및 아미드류를 포함한다. 반응을 촉진하기 위한 촉진제로는 황산, 인산 및 초산이 선택된다.

여기서 각 성분별로 사용가능한 양은 전체 조성물의 종량을 기준으로 불화물염은 0.1-50중량%, 바람직하게는 0.4-12중량%를 함유하며, 술품산 및 술품산염은 0.8-40중량%, 바람직하게는 6-18중량%를 함유하며, 과황산염은 0.2-40중량%, 바람직하게는 2-15중량%를 함유하며, 알코올은 0.2-40중량%, 바람직하게는 3-10중량%를 함유하며, 억제제 성분은 0.01-10중량%, 바람직하게는 0.1-3중량%를 함유하며, 촉진제 성분은 0.05-20중량%, 바람직하게는 1-10중량%를 함유하며, 그 잔부는 정제수로 채운다.

상기 불화물염의 양은  $SiO_2$ 의 식각률과 밀접한 관계가 있는 것으로 불화물염중  $F^-$  이온량에 따라 식각률은 비례한다. 즉, 세정액으로서의 조성물로 사용되는 경우 불화물염의 함량은 저농도로, 그리고 식각액으로서 사용되는 경우에는 고농도로 사용하게 된다.

술품산/술품산염의 양은 고농도일수록 유기물의 분해능을 배가시키게 되나, 조성물중 타이온(ex:  $SO_4^{2-}$  등)의 영향으로 상온에서의 용해도를 고려하여 첨가하는 것이 필요하며, 피처리물의 유기물량 및 종류에 따라 0.8-40중량%의 범위내에서 증감하여 조절한다.

과황산염은 산화력 증진에 도움을 주는 것으로써, 피처리물의 제거 대상물에 따라 증감하여 조성하게 되는 것으로, 그 양은 0.2-40중량%가 전형적인 범위이다. 또한 과산화수소는 액의 균일성을 유지하기는 어려운 점은 있으나, 효과면에 있어서, 유효한 과황산염의 대체물이다.

상기 알코올은 앞서 언급된 바와 같이 유기물의 용해 역할을 고려하고 수용성인 점을 감안하여 첨가하는 것으로 피처리물의 유기물 종류 및 양에 따라 증감시켜 조성하게 되며, 또한 세정 및 에칭후 발생하는 폐수처리시의 COD 증가를 고려하여 0.2-40중량%범위내에서 선택하는 것이 바람직하다.

억제제 및 촉진제는 각 공정에 따라 첨가량을 조정하는 것으로 상기 각 조성량은 각 공정의 특성, 요구 조건, 경제성, 세정력, 식각률에 따라 조정된다. 또한 조성물의 표면 장력을 증진시키기 위하여 적정량의 계면활성제를 첨가하는 것도 바람직하다.

또한 본 발명에 의한 조성물을 필요에 따라 정제수에 희석시켜 사용할 수 있다.

나아가 상기 불화물염, 술품산 및 술품산염과 과황산염을 혼합한 다음 고형분으로 운송, 보관할 수 있으며, 사용할 때 정제수에 용해시키고 부가적으로 계면활성제나 알코올 또는 촉진제/억제제 등의 첨가제를 추가할 수 있다.

또한 본 발명의 제2 견지에서는 상기 불화물염과 질산염을 사용하고 촉진제로서 진한 황산 및 인산 용액에 용해시키고, 임의로 표면 장력을 높이기 위하여 계면활성제를 추가하여 단결정 실리콘 및 반도체 웨

이퍼의 제조 공정에서 Si상의 표면을 식각할 수 있다.

상기 질산염은 실리콘을 산화 실리콘으로 산화시켜 상기 (1') 반응을 일으키는 역할을 수행함을 알 수 있다. 구체적으로 사용가능한 질산염으로는 질산나트륨( $\text{NaNO}_3$ ), 질산암모늄( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ), 질산칼륨( $\text{KNO}_3$ ) 및 질산바륨( $\text{BaNO}_3$ )으로 이루어진 그룹으로부터 1종이상이 선택된다.

또한 상기 불화물염은 산성불화암모늄( $\text{NH}_4\text{HF}_2$ ), 불화암모늄( $\text{NH}_4\text{F}$ ), 불화나트륨( $\text{NaF}$ ), 산성불화칼륨( $\text{KHF}_2$ ), 산성불화나트륨( $\text{NaHF}_2$ ), 불화바륨( $\text{BaF}_2$ ), 불화칼륨( $\text{KF}$ ) 및 봉불화암모늄( $\text{NH}_4\text{BF}_4$ )로 이루어진 그룹으로부터 1종 이상 선택할 수 있다.

계면활성제로는 동일 첨가량 대비 표면장력을 낮추는 값이 크고, 열적, 화학적으로 안정한 플루오로카본계가 바람직하다.

상기 조성물은 단결정 실리콘 웨이퍼를 식각하는 경우에 처리중 발열 반응을 거의 일으키지 않으므로, 식각 속상을 일으키지 않으며 처리후 종래 방법에서 보다 균일한 조도를 얻음으로써 식각 공정후 표면 연마하는 단계를 단축시킬 수 있는 잇점을 갖는 것이다.

상기 질산염과 불산염은 1:9~9:1의 중량비로 조성되며, 바람직하게는 3:7~7:3으로 조성된다. 이 2가지 염의 혼합물을 측진하는 측진제로서 황산 및 인산 또는 그 혼합물을 사용하며, 이 산액의 농도는 30-90%, 바람직하게는 40-70%의 범위이다.

식각 조성물을 제조함에 있어서, 상기 질산염과 불산염을 정제수에 포화 상태로 녹여 황산/인산에 혼합하여 사용할 수 있다. 상기 황산/인산 용액내에 질산염 및 불산염의 조성률의 사용량은 10g/l 이상에서 포화상태까지이며, 바람직하게는 30-200g/l을 산액에 용해하여 사용한다. 질산염 및 불산염 조성률의 사용량 범위가 넓은 것은 공정에 따라 요구되는 식각률의 차이에 기인하는 것이며, 예를 들어 앞서 언급한 단결정 실리콘 웨이퍼를 발열 반응을 거의 일으키지 않고 균일 식각하고자 하는 경우에는 50-150g/l 범위를 사용하게 된다.

본 발명의 제2 견지에 의한 불화물염과 질산염도 혼합하고 고형화하여 고형분으로 운송 및 보관가능한 것으로, 사용할 때 측진제로 사용되는 진한 황산 또는 인산 용액에 용해시켜 사용할 수 있다.

나아가 본 발명의 제3 견지에서는 상술한 불화물염에 옥살산 및/또는 옥살산염을 첨가하고 임의 성분으로서 황산/인산을 첨가할 수 있는데, 여기서 옥살산/옥살산염은 크리스탈 유리의 성분중의 하나인  $\text{Pb}_2\text{O}_3$ 가 고온 성형 과정에서  $\text{Pb}_3\text{O}_4$ ,  $\text{PbO}$ 로 전환하며 이들과 반응하게 하기 위함이다. 또한 규불화물 및 콜로이드상의 산화규소가 피처리물에 부착하는 것을 방지하는 효과가 있다. 상기 옥살산염의 예로는 소디움 옥살레이트( $\text{Na}_2(\text{COO})_2$ ), 암모늄 옥살레이트 모노하이드레이트( $(\text{KH}_4)_2(\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), 포타슘 옥살레이트 모노하이드레이트( $\text{K}_2(\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), 포타슘 트리하이드로겐 디옥살레이트 디하이드레이트( $\text{KH}_3(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )로 이루어진 그룹으로부터 선택된다.

상기 불화물염은 산성불화암모늄( $\text{NH}_4\text{HF}_2$ ), 불화암모늄( $\text{NH}_4\text{F}$ ), 불화나트륨( $\text{NaF}$ ), 산성불화칼륨( $\text{KHF}_2$ ), 산성불화나트륨( $\text{NaHF}_2$ ), 불화바륨( $\text{BaF}_2$ ), 불화칼륨( $\text{KF}$ ) 및 봉불화암모늄( $\text{NH}_4\text{BF}_4$ )로 이루어진 그룹으로부터 1종 이상 선택할 수 있다.

상기 염의 사용량은 불화물염과 옥살산염의 중량비로 1:9~9:1로 조성되며, 바람직하게는 3:7~7:3으로 조성된다. 이들 두가지 염을 황산 및 인산 또는 그 혼합물에 용해시켜 사용한다. 이 산액의 농도는 30-90%, 바람직하게는 40-70%이다.

옥살산 및 불화물염의 조성 함량비는 크리스탈 유리의 산화납 함량에 따라 조정될 수 있다.

나아가 본 발명에 의한 조성물은 종래의 침지 작업에 사용시 수반되는 공기 또는 기계적 요동, 교반, 초음파 수단, 피처리물의 회전 등의 공정을 단축할 수 있다. 즉 사용하는 장치의 유형, 온도, 압력, 조성물의 배합비, 조성물의 농도, 유속, 요동, 초음파 사용, 기계적 교반, 침지 혹은 분무, 버블링 등의 적절한 조건을 선택적으로 사용함으로써 공정을 단축하면서 처리 방법의 변화또한 가능케 한다.

상기 처리 방법의 변경 또한 본 발명의 기술적 사상의 범위내이다.

또한 본원 발명에 의하면 불산 및 질산을 사용하지 않고 염을 사용함으로써 조성물의 수명을 연장시키고 폐수 처리시 용이하며, 반복 수행시에도 균일한 재현성을 얻을 수 있는 것이다.

#### 실시예

하기 실시예는 본 발명을 상세히 설명하기 위하여 제공된다.

#### 실시예 1

#### 세정 및 식각 조성물 제조

하기표에 기재된 조성으로 세정 및 식각 조성물을 제조하였다.

성분 조성물	산성 불화암모늄(g/l)	술포산 및 술포 산염(g/l)	과황산염(g/l)	황산(g/l)	질산염(g/l)	옥살산(g/l)
A	120	80	40	-	-	-
B	40	120	60	-	-	-
C	120	80	40	90	-	-
D	25	-	-	900	50	-
E	100	-	-	900	-	50

\*조성물 성분의 잔부는 정제수로 채운다.

\*\* A~C : SiO<sub>2</sub> 처리용, D: Si 처리용, E: 크리스탈 유리 처리용

### 실시예 2

#### 조성물간의 세정력 비교

상기 세정력 비교를 위하여 CRT의 각 단계별 시편을 다음과 같이 준비하였다. 모든 시편의 크기는 50mm × 50mm × 10mm였다.

#### 시편

- 내면 측면 도포전의 시편(패널)
- 내면 측면 도포 불량으로 재생을 위한 패널
- 불량으로 재생을 위한 편넬
- 형광막 불량으로 재생을 필요로 하는 패널
- 외면 코팅전의 패널
- 외면 코팅후의 패널
- 외면 코팅하여 소성한 다음의 패널

실시예 1의 조성물 500ml를 비이커에 장입하고 교반하면서 상기 시편을 일정 시간 침지시켰다. 시편과 조성물에 따른 세정력의 확인은 시편의 전면에 물이 고루 물을 때까지 걸리는 시간을 시험하고 그 결과를 하기예 나타내었다.

시편	조성물	처리시간(sec)	처리 온도(°C)	처리 결과	비고
a	A	8	25	친수성	
a	B	7	25	친수성	이소프로필알코올 5부피% 첨가
a	10% HF	10	25	친수성	
b	A	10	25	친수성	이소프로필알코올 5부피% 첨가
b	A	6	25	친수성	
b	B	6	25	친수성	이소프로필알코올 5부피% 첨가
b	B	5	25	친수성	이소프로필알코올 15부피% 첨가
b	10% HF	12	25	친수성	
c	C	50	25	친수성	
c	20% HF	50	25	친수성	
d	A	12	25	친수성	
d	A	9	25	친수성	이소프로필알코올 5부피% 첨가
d	B	8	25	친수성	이소프로필알코올 5부피% 첨가
d	B	7	25	친수성	이소프로필알코올 15부피% 첨가
d	10% HF	12	25	친수성	
e	B	10	25	친수성	B조성물:물=1:4
e	2% HF	15	25	친수성	
f	B	10	25	친수성	B조성물:물=1:2
f	30% NH <sub>4</sub> HF <sub>2</sub>	15	25	친수성	
g	B	10	25	친수성	

상기 결과에서 보듯이 기준의 세정 조성물에 비하여 본 발명의 조성물의 세정 속도가 빠름을 알 수 있다. 나아가 처리 표면의 식각율을 낮추기 위하여 A 조성에 비해 불화물염 함량이 1/3인 B 조성을, 그리고 유기물 분해 성능이 강한 이소프로필알코올을 첨가한 조성물로 처리하는 것이 바람직함을 알 수 있다.

### 실시예 3

#### 표면 조도 비교

실시예 2의 시편 a. 내면 측면 도포전의 시편(패널)를 가지고 표면 조도를 조성물의 종류별로 처리하여 측정하였다. 그 결과는 다음과 같다.

시편 종류	조성물 종류	처리 시간(sec)	처리 온도(°C)	처리한 패널 내면의 표면
a	A	60	25	Ra: 0.064μm Rt: 0.501μm
	10% HF	60	25	Ra: 0.069μm Rt: 0.724μm

\*Ra: 중심선 평균 거칠기(μm)

\*\*Rt: 최대 높이(μm)

상기표에서 볼 수 있는 바와 같이, 본 발명의 Ra 및 Rt값이 낮아 표면의 균일도가 일정하여 형광체와의 밀착력이 우수할 것임을 입증하는 것으로, 특히 Rt의 값이 10% 불산을 사용한 경우보다 월등히 낮아 표면의 피트(pit) 현상이 크게 개선됨을 확인할 수 있었다.

#### 실시예 4

##### 광택도 및 친수성 비교

실시예 2의 시편 g. 외면 코팅하여 소성한 후의 코팅 불량으로 재생하기 위한 패널(Size 15 inch 공업용)을 기준의 세륨 옥사이드에 의해 연마하고 또 한편으로는 조성물 B로 세정처리하였다. CeO<sub>2</sub>로 연마시는 4kg/cm<sup>2</sup>의 연마 압력으로 처리하였다.

본 발명의 조성물 B의 세정 처리는 형겁에 물혀 손으로 문질렀다(압력: 0.5kg/cm<sup>2</sup>이하). 정규품과의 광택도와 친수성 비교 결과를 하기표에 나타내었다.

구분	광택도	친수성/소수성 확인
정규품	97.25%	전면 소수성
CeO <sub>2</sub> 연마	96.4%	전면 소수성
조성물 B	97.25%	전면 친수성

상기 표에서 알 수 있듯이, 광택도가 정규품과 동일하게 우수하였으며, 정규품도 처리 표면에는 파티클이나 유기 물질 등의 이물질이 남아 소수성으로 보여지는 반면에, 본 발명의 조성물을 의한 세정 처리시는 완벽하게 수막을 형성함으로써 유익 형성에 따른 박리 현상이 배제될 수 있을 것이다.

또한 CeO<sub>2</sub>로 연마한 면은 스크래치 현상으로 스파클링 불량의 원인이 되고 있으나, 본 발명의 경우에는 스크래치 현상을 없앨 수 있다.

#### 실시예 5

##### 무게 감량 비교

기준에 사용하는 12% 불산 용액과 본 발명에 의한 조성물을 비이커에 200ml씩 장입하고 버블링하면서 CRT 크기가 50mm×50mm×10mm인 시편을 10분씩 침적하였다. 이때 처리 온도는 25°C였다. 각 조성물의 식각에 의한 무게 감량을 측정하고 하기표에 기재하였다.

구분	12% HF	조성물 A	조성물 A 50% 용액	조성물 B
중량(g)	처리전	36.78	37.52	37.05
	처리	35.78	37.05	36.78
무게감량(%)	2.72	1.25	0.73	0.39
F <sup>-</sup> 이온량(ppm)	55.000	80.000	40.000	26.000

상기표에서 알 수 있듯이 불소 이온 함량에 따라 SiO<sub>2</sub>의 식각율은 거의 비례한다. 단, 불소 이온이 자연산 형태로 존재하는 불산 수용액의 경우에는 과도한 식각을 나타내며, 무게 감량분만큼의 SiO<sub>2</sub>는 불소 이온을 함유하는 규불화물로 전환되어 세정액의 균일성을 본 발명에 의한 세정액보다 빨리 상실하게 된다.

#### 실시예 6

##### LCD의 친수성 및 그 처리 시간 확인

크기가 50mm×50mm×0.7mm인 LCD의 Bare Glass 시편을 준비하였다. 상기 시편을 종래 기술에 있어서 SiO<sub>2</sub>의 세정 처리액 중 하나인 DHF(HF:H<sub>2</sub>O=1:100) 조성액과 실시예 1의 조성물 B를 물과 2:8로 희석하여 제조한 본 발명의 조성액과 조성물 B에 이소프로필 알코올을 일정량 첨가한 세정액에 25°C에서 각각 침적한 다음 꺼내어 친수성 여부 및 그 처리 시간을 확인하였다.

조성물	B	B+이소프로필알코올 5부피 % 첨가	B+이소프로필알코올 25부피 % 첨가	DHF	DHF
조성물중 불소이온 농도 (ppm)	532	505	399	475	475
침적 시간(sec)	10	5	3	30	40
친수성 확인	친수성	친수성	친수성	소수성	친수성

상기표에서 알 수 있듯이, 본 발명에 의한 세정 조성물에서는 3~10초 이내에 기판 전면에 걸쳐 친수성을 확인할 수 있었으며, 특히 조성물 B에 이소프로필알코올 25부피%를 첨가한 세정액이 가장 우수하였다. 반면 DHF에서는 전면 친수성 특성을 얻는데 30초 이상이 소요되었다.

#### 실시예 7

##### 석영 설비상에서의 무게 감량 및 친수성 측정

크기가  $5\text{mm} \times 5\text{mm} \times 3\text{mm}$ 인 웨이퍼 처리용 관형 석영 시편을 준비하고 본 발명의 조성물 a 및 15% 불산에 10분씩 침적하여 무게 감량 및 친수성 상태를 조사하고 동시에 파티클의 여부를 검사하였다. 그 결과는 다음과 같다.

세정 조성물	처리시간(min)	처리온도(°C)	무게감량(%)	친수성 확인	파티클 동시에 검사
15% HF	10	25	0.12	친수성	OK
조성물 A	10	25	0.06	친수성	OK

상기표에서 알 수 있듯이, 본 발명의 조성물은 무게감량이 현저하게 적은 반면, 기존 세정액인 불산은 과도하게 식각됨을 알 수 있다. 즉, 본 발명에 의한 조성물은 석영 모재의 과도한 식각은 피하면서 석영 설비의 제조 공정 및 사용 공정에서 석영 설비 표면에 부착한 오염물을 효과적으로 제거할 수 있음을 알 수 있다.

또한 무게 감량이 1/20이므로, 설비의 마모가 늦어져 내구성이 증진됨을 알 수 있다.

#### 실시예 8

##### 웨이퍼 시편의 표면 조도 비교

웨이퍼 시편을 다음과 같이 각각 제조하였다.

- 기계연마(래핑)후의 화학 식각용 시편
- 초기 세정용 시편
- 산화전 처리용 시편
- 산화 공정을 거쳐  $\text{SiO}_2$ 를  $1000\text{\AA}$  성장시킨 시편

상기 시편 a의 래핑후의 시편을  $5\text{mm} \times 5\text{mm} \times 750\text{\mu m}$ 로 준비하여 1000ml 테프론 비아커에 넣고 공기를 버블링시키면서  $25^{\circ}\text{C}$ 에서 20분간 침전시켜 표면의 거칠기를 측정하였다. 또한 기존의 방법인 MAE(총산 식각액, 질산:불산:초산=2.5:1:1)에 의해 화학 식각시킨 시편과 비교하였다.

조성물	표면 거칠기 ( $\mu\text{m}$ )	1회	2회	3회	4회	5회	평균
D	Ra	0.024	0.022	0.019	0.016	0.016	0.0194
	Rq	0.031	0.03	0.024	0.021	0.021	0.0254
	Rt	0.234	0.312	0.143	0.202	0.141	0.2064
MAE	Ra	0.079	0.08	0.103	0.08	0.08	0.0844
	Rq	0.101	0.103	0.145	0.104	105	0.1116
	Rt	0.644	0.793	1.223	1.027	739	0.8852

\*Rq=자승근 평균 높이

상기 표에서 보듯이, 표면 거칠기는 Ra, Rt 및 Rq에 있어서 월등히 우수한 결과를 얻음을 알 수 있다. 또한 이를 명확히 대비하기 위하여, 본 발명의 조성물과 종래 발명의 조성물로 식각한 반도체 웨이퍼를 하기 처리 조건하에서 TalySurf-II Series 표면 조도계(영국, Rank Taylor Hobson사 제품) 및 Gauss 필터를 사용하여  $250\text{\mu m}$ 을 평가하여 그래프화하고 이를 도 1 및 2에 도시하였다.

상기 식각 처리하고 측정한 식각된 두께는 다음 표에 나타낸 바와 같다.

시편 종류	조성물	처리시간 (min)	처리 온도(°C)	표면 거칠기(μm)	식각된 두께(μm)
a	조성물 D	20	25-27	R <sub>a</sub> : 0.019 R <sub>t</sub> : 0.206	25
a	MAE	1.5	25-45	R <sub>a</sub> : 0.084 R <sub>t</sub> : 0.885	32

상기 결과에서 알 수 있듯이, 본 발명에 의한 표면 거칠기는 월등히 우수하였으며, 기존에 사용하는 혼산 조성물보다 식각량은 7μm만큼 적으면서도 표면 거칠기는 모든 측정 요소에서 월등히 우수한 결과를 얻었다. 반응으로 인한 온도 상승도 본 발명의 조성물 D의 경우는 2°C인데 반하여, 기존의 혼산 조성물은 20°C로서 조성물의 반응 안정성에 있어서 조성물 D가 월등히 우수함을 알 수 있다.

나아가 식각의 속도를 향상시키기 위하여, 조성물 d중 산성불화암모늄 및 질산염을 각각 6배에 이르는 150g/l, 300g/l, 황산 900g/l의 조성액을 제조하고 상기와 동일한 방법으로 2분간 처리하였더니 온도는 25°C에서 40°C로 상승하였고, R<sub>a</sub>는 0.06μm, R<sub>t</sub>는 0.82μm였으며, 식각된 두께는 27μm에 이르렀다.

일반적으로 빠른 처리 속도로는 균일한 표면을 얻을 수 없으므로, 혼산 조성물의 초산 혹은 인산은 반응 속도를 느리게 하는 역할을 하고 있으며, 더욱이 반응 속도를 억제하기 위하여 기존의 혼산 조성물은 Si가 혼산 조성물내에서 포화 상태에 이르게한 상태에서 새로운 액을 보충하면서 처리하게 된다. 그러나 본 발명에 의한 조성물은 반응 시간이 완만하여, 조성물의 함량 변화를 통하여 처리 시간을 조절할 수 있으며, 궁극적으로 원하는 평탄한 표면을 얻을 수 있다.

#### 실시예 9

##### 웨이퍼 기판상의 소수성 확인 및 파티클의 존재 여부

5mm × 5mm × 650μm의 크기인 실시예 8의 시편 b,c,d를 하기 조성물에 침지하여 세정한후 소수성 및 파티클의 존재 여부를 측정하였다.

시편 종류	조성물 종류	처리시간 (min)	처리 온도(°C)	처리 결과	파티클 검사
b	A	5	25	소수성	OK
c	A	8	25	소수성	OK
d	A	2	25	소수성	OK
d	B	6	25	소수성	OK

상기 소수성은 산화막의 제거가 완벽히 이루어진 것을 나타낸다.

상기 b 시편의 경우에는 TCE 세정, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 자비 처리 등의 유기물 제거를 위한 전처리없이 빠른 시간내에 세정할 수 있는 것이 증명되었다. 시편 c의 경우에도 왕수(HNO<sub>3</sub>+HCl=1:3), 질산 자비 등의 전처리없이 빠른 시간내에 세정할 수 있음을 보인다. d 시편의 경우, 식각율은 166~500Å/min으로, 일반적으로 요구되는 수준인 1000Å를 1~10분내에 처리하여야 하는 것에 미루어볼 때 적절한 식각율을 갖는 것을 알 수 있다. 식각율의 조절은 앞서 기술된 바와 같이, 불화물염의 함량 조절로 가능하다.

#### 실시예 10

##### 크리스탈 유리의 식각

유리성형제품중 크리스탈 유리컵을 실시예 1의 조성물 E에 침적하고 처리온도 55°C에서 1시간동안 처리하였다. 침적후 3분후에 기계적으로 가공하여 심한 요철부분에 생성된 규불화물은 수세하여 제거하고 추가로 57분간 처리한 다음 꺼내어 수세하였다. 그 결과 기계적으로 가공한 부분이 다른 부분과 같은 평坦도를 갖음으로써 본 발명의 조성액로 만족할만한 식각 효과를 얻음을 알 수 있다.

#### 발명의 효과

상기한 바에 따르면, 불산염을 이용한 본 발명의 조성물을 사용하는 경우, 기판상의 세정시 균일한 재현성을 얻을 수 있을 뿐만 아니라, 미세 식각에 의해 식각할 부분만을 현저히 제거가능하므로 표면 조도를 개선시키고, 조성물의 수명도 연장되며, 나아가 폐수 처리시 용이하다.

뿐만 아니라 고형분으로 제조한 다음 사용할 때 정제수에 용해한 다음 각 용도별로 첨가제 혹은 계면활성제 등을 용해시켜 사용함으로써 제조 및 운반이 용이하다.

#### (57) 청구의 범위

##### 청구항 1

기판상의 SiO<sub>2</sub> 표면을 세정 및 식각함에 있어서,

a) 전체 조성물의 총량을 기준으로 불화물염 0.1-50중량%,

b) 전체 조성물의 총량을 기준으로 술푼산 및 술푼산염 0.8-40중량% 및

임의 성분으로서 과황산염, 알코올, 촉진제 및 억제제로 이루어지는 그룹으로 부터 1종 이상을 첨가하여 이루어지며,

상기 과황산염이 선택되는 경우에는 전체 조성물의 중량을 기준으로 0.2-40중량%,

알코올이 선택되는 경우에는 전체 조성물의 중량을 기준으로 0.2-40중량%,

억제제 성분은 0.01-10중량% 그리고 촉진제 성분은 0.5-20중량%를 첨가함을 포함하는,

전자 표시 장치, 석영 설비 및 반도체 기판용 세정 및 식각 조성물

#### 청구항 2

제1항에 있어서, 상기 a) 전체 조성물의 총량을 기준으로 불화물염 0.4-12중량%,

b) 전체 조성물의 총량을 기준으로 술푼산 및 술푼산염 6-18중량% 및

임의 성분으로서 과황산염, 알코올, 촉진제 및 억제제로 이루어지는 그룹으로 부터 1종 이상을 함유하여 이루어지며,

상기 과황산염이 선택되는 경우에는 전체 조성물의 중량을 기준으로 2-15중량%,

알코올이 선택되는 경우에는 전체 조성물의 중량을 기준으로 3-10중량%,

억제제 성분은 0.1-3중량% 그리고 촉진제 성분은 1-10중량%를 첨가함을 포함하는, 조성물

#### 청구항 3

제1항에 있어서, 상기 불화물염은 산성불화암모늄( $\text{NH}_4\text{HF}_2$ ), 불화암모늄( $\text{NH}_4\text{F}$ ), 불화나트륨( $\text{NaF}$ ), 산성불화칼륨( $\text{KHF}_2$ ), 산성불화나트륨( $\text{NaHF}_2$ ), 불화바륨( $\text{BaF}_2$ ), 불화칼륨( $\text{KF}$ ) 및 봉불화암모늄( $\text{NH}_4\text{BF}_4$ )로 이루어진 그룹으로 부터 선택됨을 특징으로 하는 조성물

#### 청구항 4

제1항에 있어서, 상기 술푼산 및 술푼산염은 술푼산( $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$ ), 술푼산염( $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{Na}$ ), 술푼산아미드( $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{SO}_2\text{Na}$ ), 소디움 술푼산아미드( $\text{NaCH}_2\text{SO}_2\text{Na}$ )로 이루어진 그룹으로 부터 선택됨을 특징으로 하는 조성물

#### 청구항 5

제1항에 있어서, 상기 과황산염은 과황산나트륨( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ), 과황산암모늄( $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ) 및 과황산칼륨( $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ )로 이루어진 그룹으로 부터 선택됨을 특징으로 하는 조성물

#### 청구항 6

제1항에 있어서, 상기 알코올은 조성식이  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$  ( $\text{C} \leq 6$ )인 화합물로 이루어진 그룹으로 부터 선택됨을 특징으로 하는 조성물

#### 청구항 7

제6항에 있어서, 상기 알코올은 이소프로필알코올임을 특징으로 하는 조성물

#### 청구항 8

제1항에 있어서, 상기 억제제는 아민 및 아미드로 부터 선택됨을 특징으로 하는 조성물

#### 청구항 9

제1항에 있어서, 상기 촉진제는 황산, 인산 및 초산으로 부터 선택됨을 특징으로 하는 조성물

#### 청구항 10

Si 기판을 세정함에 있어서,

a) 질산염, b) 불화물염 및

임의 성분으로서 임의의 촉진제와 계면활성제로 구성되는 그룹으로 부터 1종 이상을 첨가하여 이루어지며,

상기 질산염과 불화물염의 중량비는 1:9~9:10이며, 상기 임의의 촉진제 용액의 농도는 30-90%인,

단결정 실리콘 및 반도체 웨이퍼용 세정 조성물

#### 청구항 11

제10항에 있어서, 상기 질산염과 불화물염의 중량비는 3:7~7:3이며, 상기 임의의 촉진제 용액의 농도는

40~70%임을 특징으로 하는 조성물

#### 청구항 12

제10항에 있어서, 상기 질산염은 질산나트륨( $\text{NaNO}_3$ ), 질산암모늄( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ), 질산칼륨( $\text{KNO}_3$ ) 및 질산바륨( $\text{BaNO}_3$ )으로 이루어진 그룹으로부터 선택됨을 특징으로 하는 조성물

#### 청구항 13

제10항에 있어서, 상기 불화물염은 산성불화암모늄( $\text{NH}_4\text{HF}_2$ ), 불화암모늄( $\text{NH}_4\text{F}$ ), 불화나트륨( $\text{NaF}$ ), 산성불화칼륨( $\text{KHF}_2$ ), 산성불화나트륨( $\text{NaHF}_2$ ), 불화바륨( $\text{BaF}_2$ ), 불화칼륨( $\text{KF}$ ) 및 봉불화암모늄( $\text{NH}_4\text{BF}_4$ )로 이루어진 그룹으로부터 선택됨을 특징으로 하는 조성물

#### 청구항 14

제10항에 있어서, 상기 촉진제 용액으로는 황산, 인산 혹은 그 혼합액을 사용함을 특징으로 하는 조성물

#### 청구항 15

제10항에 있어서, 상기 계면활성제로는 플루오로카본계를 사용함을 특징으로 하는 조성물

#### 청구항 16

$\text{Pb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  및 산화인 등을 원료로 하는 크리스탈 유리 제조시 제품 표면을 식각함에 있어서,

a) 불화물염, b) 옥살산/옥살산염 및

임의 성분으로서 황산, 인산 및 그 혼합물로 이루어지는 그룹으로부터 1종 이상을 첨가하여 이루어지며,

상기 불화물염과 옥살산염은 전체 조성물의 중량비로 1:9~9:10이며,

상기 황산, 인산 및 그 혼합물의 농도는 30~90%인,

크리스탈 유리용 식각 조성물

#### 청구항 17

제16항에 있어서, 상기 불화물염과 옥살산염은 전체 조성물의 중량비로 3:7~7:3이며, 상기 황산/인산의 농도는 40~70%임을 특징으로 하는 조성물

#### 청구항 18

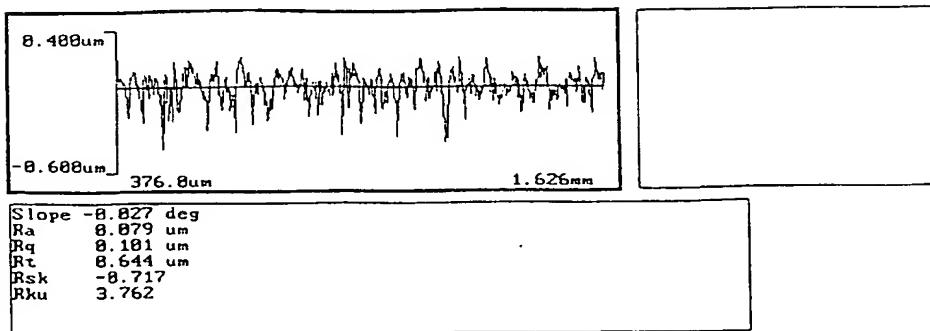
제16항에 있어서, 상기 불화물염은 산성불화암모늄( $\text{NH}_4\text{HF}_2$ ), 불화암모늄( $\text{NH}_4\text{F}$ ), 불화나트륨( $\text{NaF}$ ), 산성불화칼륨( $\text{KHF}_2$ ), 산성불화나트륨( $\text{NaHF}_2$ ), 불화바륨( $\text{BaF}_2$ ), 불화칼륨( $\text{KF}$ ) 및 봉불화암모늄( $\text{NH}_4\text{BF}_4$ )로 이루어진 그룹으로부터 선택됨을 특징으로 하는 조성물

#### 청구항 19

제16항에 있어서, 상기 옥살산 및 옥살산염은 소디움 옥살레이트( $\text{Na}_2(\text{COO})_2$ ), 암모늄 옥살레이트 모노하이드레이트( $(\text{KH}_4)_2(\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), 포타슘 옥살레이트 모노하이드레이트( $\text{K}_2(\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), 포타슘 트리하이드로겐 디옥살레이트 디하이드레이트( $\text{KH}_3(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )로 이루어진 그룹으로부터 선택됨을 특징으로 하는 조성물

#### 도면

##### 도면 1



## 도면2

